

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 21 DEC 2004

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



<b>10/518891</b>	
REC'D 15 AUG 2003	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 28 204.8

**Anmeldetag:** 24. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:** NANOGATE GmbH, Saarbrücken/DE

**Bezeichnung:** Beschichtungsmaterial

**IPC:** C 09 D, C 23 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stech



Deutsche Patentanmeldung

Anmelder: Nanogate GmbH

Gewerbepark, Eschberger Weg 18  
D-66121 Saarbrücken

Vertreter: Patentanwalt

Claus Peter Pietruk  
Heinrich-Lillienfein-Weg 5  
D-76229 Karlsruhe  
Vertreter-Nr. 321 605

Titel: Beschichtungsmaterial

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Leitfähiges, IR-absorbierendes Beschichtungsmaterial aus Indiumzinnoxid. Hierbei ist vorgesehen, dass der Gelbwert über 15 liegt.

(Fig. 1)

-----

Deutsche Patentanmeldung

Anmelder: Nanogate GmbH  
Gewerbepark, Eschberger Weg 18  
5 D-66121 Saarbrücken

Vertreter: Patentanwalt  
Claus Peter Pietruk  
Heinrich-Lilienfein-Weg 5  
10 D-76229 Karlsruhe  
Vertreter-Nr. 321 605

Titel: Beschichtungsmaterial

15 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft leitfähige Nanopartikel  
20 mit verbesserten Eigenschaften und transparente Beschichtun-  
gen daraus.

Transparente leitfähige Beschichtungen besitzen hohe Bedeu-  
tung und sind bekannt u. a. für Displays (CRT, LCD, OLED,...)  
25 und/oder antistatische Beschichtungen. Standardverfahren zur  
Herstellung umfassen u.a. zunächst die Gasphasenbeschichtung  
(Sputtern, CVD, PVD,...) von Flachglas mit dünnen, leitfähi-  
gen, im Sichtbaren transparenten Schichten. Als Schichtmate-  
rial dienen, neben (Edel)metallen, leitende oder halbleitende  
30 dotierte Oxide wie z.B. ATO ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ), FTO ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ), FTO  
( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), AZO ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) oder ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ). Über diese Verfah-  
ren werden in der Regel dichte Schichten erhalten. Dieses ist

als Standardverfahren zur Beschichtung von Flachglas bekannt, um hochwertige Schichten für Flachglas zu erzeugen, wobei eine ausgereifte Technologie zur Verfügung steht: Die verwendeten Sputteranlagen sind sehr teuer (2-3-stellige Millionenbeträge) und arbeiten nur bei sehr großen Durchsätzen rentabel (Beschichtung mehrerer 100T m<sup>2</sup>/a). Zudem sind sie technisch sehr aufwendig und haben einen hohen Materialverbrauch, denn wenn zu verdampfendes Material oder ein Target verdampft wird, wird Dampf nur zum Teil auf das zu beschichtende Substrat abgeschieden, während sich der Rest irgendwo im Inneren der Maschine absetzt. Zudem sind solche Anlagen unflexibel, so dass Klein- oder Sonderserien kaum machbar sind, insbesondere, da mit Sputteranlagen fast ausschließlich flache Geometrien beschichtet werden können; andere Geometrien sind nur bedingt möglich und es muss hier bei jedem Geometriewechsel die entsprechende Anlage umkonstruiert werden. Dies ist etwa problematisch für die Automobilverschiebung, denn es gibt keine absolut flachen Autoscheiben zumal auch der Versuch flache Scheiben zu besputtern und dann zubiegen, bisher nicht funktioniert. Auch eine Beschichtung von Polymeren und Folien ist nur sehr bedingt möglich.

Es existieren auch bereits Ansätze, solche Schichten über den Einsatz leitfähiger Nanopartikel zu realisieren (z.B. ITO); solche Verfahren weisen u.a. als Vorteile eine einfache Beschichtungstechnik, z.B. über naßchemische Verfahren (Lackieren, Sprühen, Drucken, Tauchen, spin-coating,...) auf, ermöglichen das direkte Aufbringen von Strukturen, haben einen geringeren technischen Aufwand mit entsprechend geringeren Investitionskosten zur Folge, sind geometrieunabhängig, nutzen das Material besser aus, haben höhere Flexibilität und erlauben eine Beschichtung von Polymeren und Folien.

Eine Grundvoraussetzung ist aber die Verfügbarkeit von z.B. ITO-Nanopulvern geeigneter Teilchengröße und Redispergierbarkeit mit entsprechenden Eigenschaften. Aus der US-PS 5.518.810 (Mitsubishi) ist bekannt, dass ein bestimmter Farbton mit optimalen Eigenschaften in Bezug auf die IR-Abschirmung korreliert; typisch deutet blau danach auf eine hohe Anzahl von Sauerstoff-Fehlstellen hin, also auf eine hohe Ladungsträgerdichte, die durch Sauerstoff-Fehlstellen bewirkt wird. Diese werden in der Regel in ITO dadurch erzeugt, dass das Pulver oder Schichten aus dem Pulver unter Inertgas oder reduzierender Atmosphäre getempert werden, und zwar bei Temperaturen oberhalb 250°C. Dieser Prozess führt auch dazu, dass blaues Pulver eine höhere Leitfähigkeit hat als nicht unter reduzierender Atmosphäre nachbehandeltes und sonst gelbes Pulver und er führt dazu, dass z.B. durch Wärmebehandlung bei 500°C an Luft verdichtete Schichten -nach Inertgas / reduzierender Behandlung bei Temperaturen oberhalb 250°C- deutlich höhere Leitfähigkeiten zeigen. Eine nachträgliche Temperaturbehandlung von ITO-Schichten unter reduzierender / inerte Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 250°C ist Stand der Technik. Bei vielen technischen Anwendungen ist eine solche Nachbehandlung aber oft nicht wünschenswert oder nicht möglich, da die beschichteten Gegenstände bei der benötigten Temperatur zerstört werden, z.B. bei CRT oder leitfähigen und/oder antistatische Beschichtungen auf Kunststoff. Gleichzeitig steigen aber auch die Anforderungen und der Bedarf an hochleitfähigen, transparenten Beschichtungen auf Kunststoff.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieser Aufgabe wird in unabhängiger Form beansprucht.

- 5 Es ergibt sich somit erfindungsgemäß eine Verbesserung der Leitfähigkeit von Beschichtungen, die ITO Nanopartikel enthalten, und zwar bei gleichzeitig hoher Transparenz im Sichtbaren mit einer einfachen Beschichtungstechnik, insbesondere durch nasschemische Verfahren (Lackieren, Sprühen, Drucken, Tauchen, spin-coating.....) bei geringeren, technischen Aufwendungen und geringeren Investitionskosten.

- Die bessere Leitfähigkeit eröffnet dabei neue Anwendungsfelder und erlaubt, dass weniger Material (ITO) für gleiche Leitfähigkeit verbraucht wird, was zu günstigeren Endprodukten führt. Typisch sollte angenommen werden, dass, wenn z.B. Schichten hergestellt werden, die aus leitfähigen Ausgangspulvern bestehen und/oder bei denen leitfähige Partikel in einer Matrix eingebunden sind, die Leitfähigkeit dieser Schichten um so höher ist, je höher die Leitfähigkeit der Ausgangspulver -oder partikel ist. Die Erfindung hat jedoch erkannt, dass aus gelbem Pulver mit an sich schlechterer Leitfähigkeit Schichten mit besserer Leitfähigkeit hergestellt werden können als aus blauem Pulver, das als solches eine höhere Leitfähigkeit aufweist. Dies wird anhand von Musterbeispielen belegt.

- β Beispiel 1:  
Aus gelbem ITO-Pulver praktisch weitgehend gleicher Partikelgröße und bei gleicher Dispersion wurden über spin-coating Schichten mit einem organischen Binder abgeschieden und bei 120°C 1h getrocknet. Die resultierende Schichtdicke und so

erhaltenen transparenten Kompositschichten betrug 3  $\mu\text{m}$ . Die Leitfähigkeit der Schicht mit blauem Pulver betrug 1,8 kOhm/square; die der Schicht aus gelbem Pulver 0,8 kOhm/square. An beiden Schichten wurde der Gelbwert mit einem Color-pen (Dr. Lange) gemessen, gem. DIN 6167 und ASTM D 1925 ausgewertet (Normlichtart C; Normalbetrachter 2°). Während der Gelbwert der Schicht aus blauem Pulver unter 0,1 lag, betrug der Gelbwert der Schicht aus dem gelben Pulver 23,8.

10 Beispiel 2:

Aus gelbem ITO-Pulver und aus blauem ITO-Pulver praktisch weitgehend gleicher Partikelgröße und gleicher Dispersion wurden über spin-coating transparente Schichten auf der Frontplatte einer Bildröhre (CRT) abgeschieden und zwar mit einer Schichtdicke von 100 nm. Nach kurzem Antrocknen bei RT wurde um die ITO Schicht gegen Verkratzen zu schützen, mit einer Lösung eines hydrolysierbaren Si-Alkoholates über spin-coating nachbeschichtet. Das zweifach beschichtete Substrat wurde 30 min bei 180°C ausgeheizt. Nach Abkühlen beträgt die Leitfähigkeit des Zwei-Schicht Systems für das blaue Pulver 8,5 k $\Omega$  und für das gelbe Pulver 6,1 k $\Omega$ . Die Oberflächenwiderstände der Schichten wurden bestimmt mit einem 4-Punkt Leitfähigkeitsmessgerät (Loresta GP, Mitsubishi Chemical Corporation).

Bei den Messungen wurde die Leitfähigkeit der Pulver mit der in Abb. 1 skizzierten Messanordnung bestimmt.

Diese Messanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Pul-  
ver zeigt mit Bezugszahl 1 ein Messgerät (Multimeter), mit  
Bezugszahl 2 ein Glasrohr, mit Bezugszahl 3 Pulver, mit Be-  
zugszahl 4 einen Pressstempel aus Stahl und deutet bis 5 eine  
5 Druckbeaufschlagung an.

In die in Abb. 1 beschriebene Messvorrichtung wurden je 3,3g  
Pulver eingefüllt. Anschließend wurde der obere Pressstempel  
eingeführt und mit dem Messgerät kontaktiert. Der obere  
10 Pressstempel wurde dann mit verschiedenen Gewichten belastet  
und der resultierende Widerstand über die so verdichtete Pul-  
verschüttung wurde mit einem handelsüblichen Multimeter ge-  
messen. Diese Messungen ergaben folgende Werte:

15

Gewicht (kg)	Druck (kPa)	Widerstand (Ohm)	
		Blaues Pulver	Gelbes Pulver
1	77	42	1140
1,5	115	32	820
1,8	138	28	640

Die Farbwerte der Pulver waren wie folgt:

20

Blau:  $x = 0,294$ ;  $Y = 0,332$

Gelb:  $x = 0,414$ ;  $Y = 0,421$

Die Charakterisierung der Pulver erfolgt über Leitfähigkeit  
und Farbton, die Charakterisierung der Schichten über Gelb-  
wert und Leitfähigkeit.

25



Deutsche Patentanmeldung

Anmelder: Nanogate GmbH  
Gewerbepark, Eschberger Weg 18  
5 D-66121 Saarbrücken

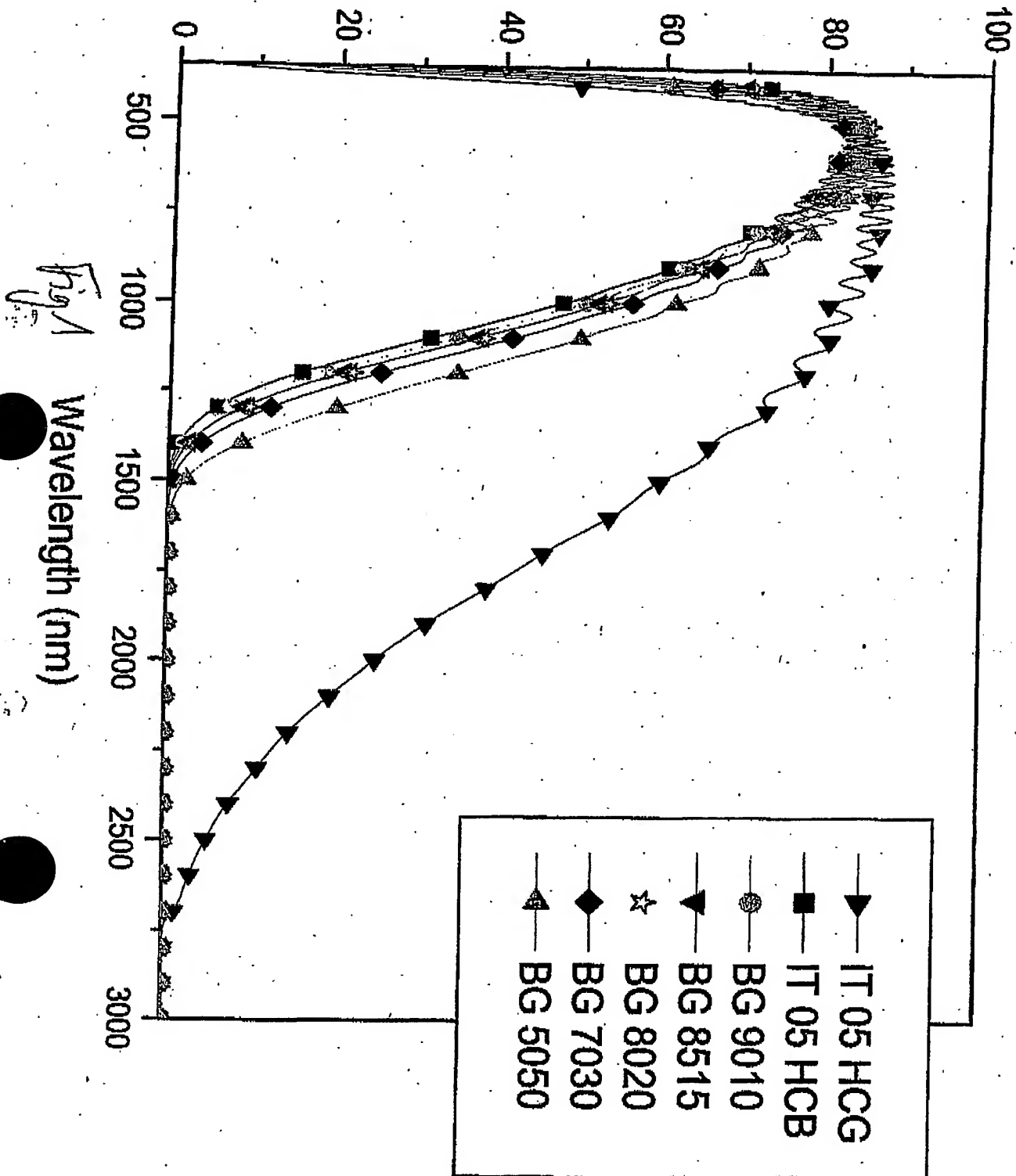
Vertreter: Patentanwalt  
Claus Peter Pietruk  
10 Heinrich-Lilienfein-Weg 5  
D-76229 Karlsruhe  
Vertreter-Nr. 321 605

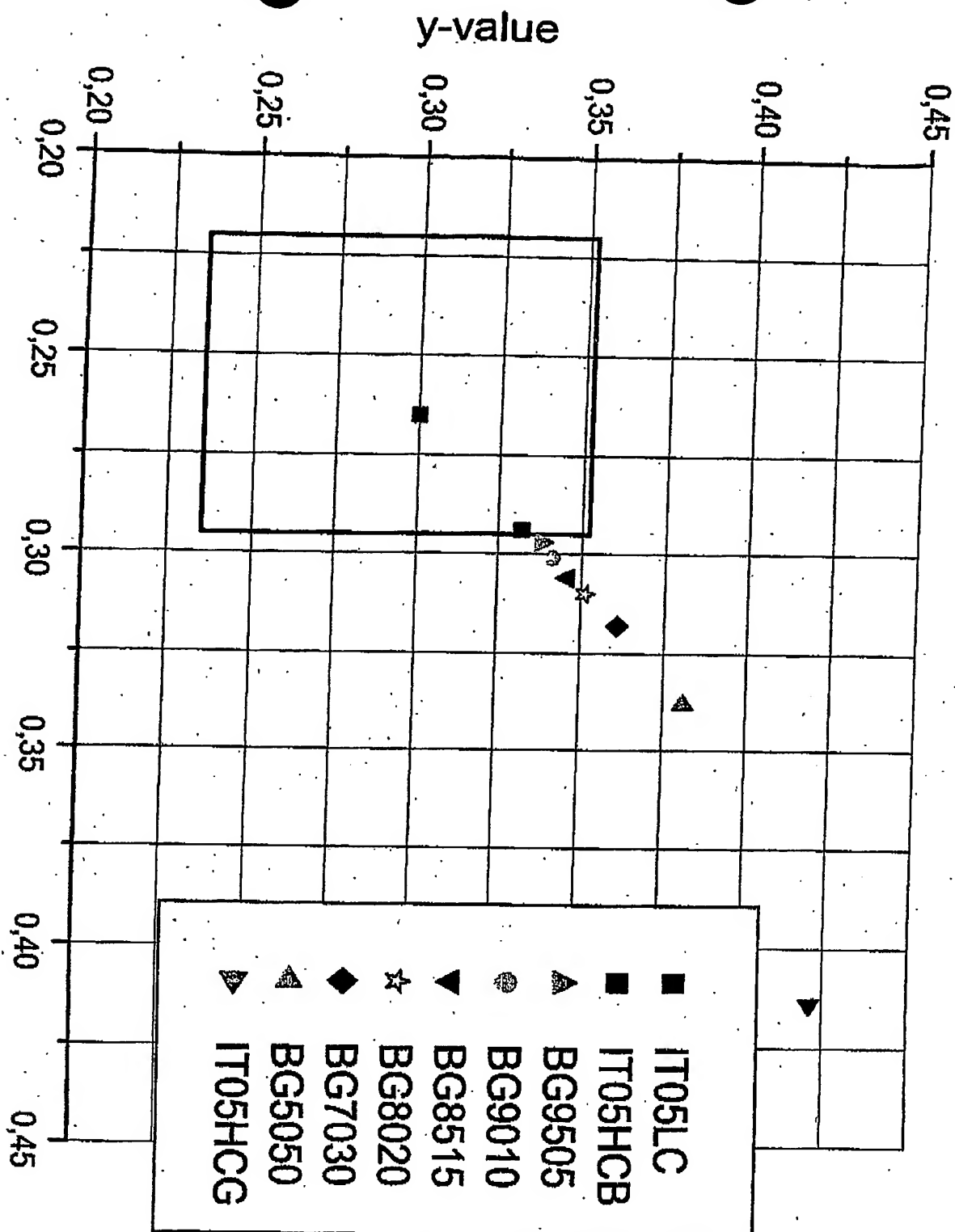
Titel: Beschichtungsmaterial

15 Patentanspruch

- d 20 1. Leitfähiges, IR-absorbierendes Beschichtungsmaterial aus  
Indiumzinnoxid,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Gelbwert über 15 liegt.

Transmission (%)





12

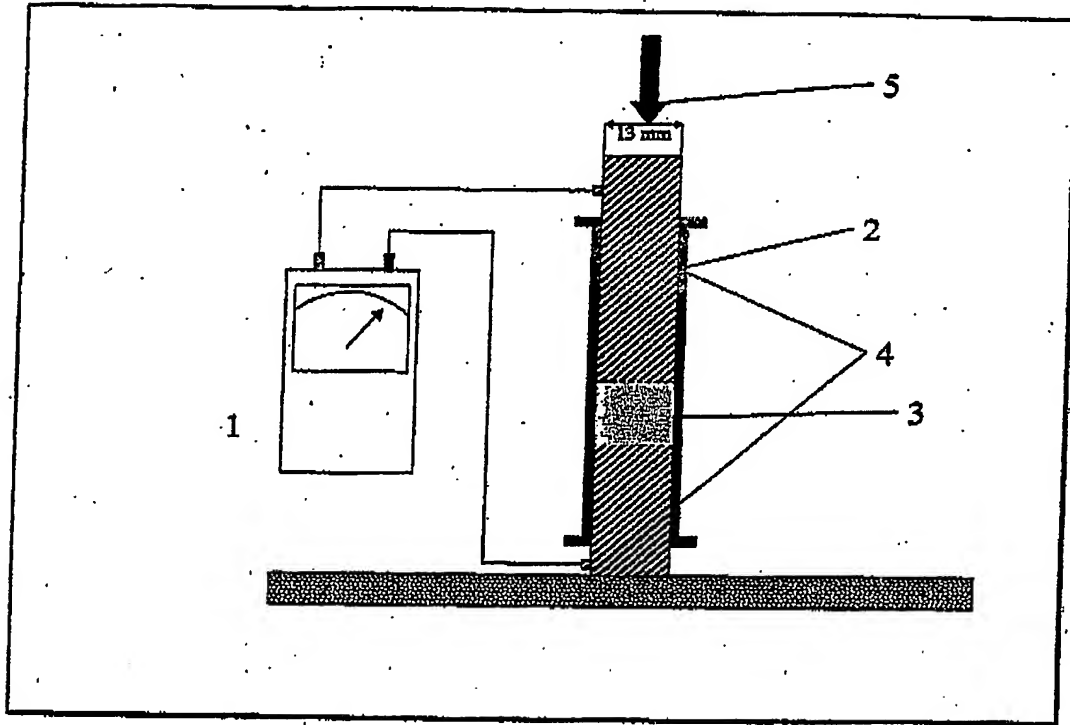


Abb. 1